

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-273326

(43)Date of publication of application : 03.10.2000

(51)Int.Cl.

C08L101/16
C08K 3/00
C08K 5/544
H01L 21/52

(21)Application number : 11-085193

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 29.03.1999

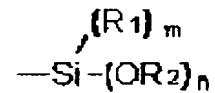
(72)Inventor : OKUBO HIKARI
ONAMI KAZUTO
MURAYAMA RYUICHI
ONOGUCHI SATOSHI

(54) LIQUID RESIN COMPOSITION AND SEMICONDUCTOR DEVICE SEALED THEREWITH

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a liquid resin composition which can give a cured product improved in moisture-resistant adhesion and soldering reflow resistance by including a filler with a normally liquid thermosetting resin and a specified compound.

SOLUTION: A premix is prepared from a filler having a content of ionic impurities, such as halide ions or alkali metal ions, of at most 10 ppm, a mean particle diameter of 2-10 μm , and a maximum particle diameter of about 50 μm and 0.05-5 wt.% compound having at least one active-hydrogen-containing amino group, at least one functional group of the formula, and a carbon-to-carbon double bond in the molecule. This premix is then kneaded with a three-roll mill and deaerated in a vacuum to obtain a liquid resin composition which can give a cured product having excellent moisture-resistant adhesion to a metallic frame made from copper, 42 alloy, or the like or to a solder-masked organic substrate and therefore does not crack during soldering when used in a package such as BGA. In the formula, R1 is an alkyl; R2 is methyl, ethyl, propyl, butyl, or phenyl; m+n=3; m is 0-2; and n=1-3.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 15.06.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-273326

(P2000-273326A)

(43)公開日 平成12年10月3日 (2000.10.3)

(51)Int.Cl.⁷
C 08 L 101/16
C 08 K 3/00
5/544
H 01 L 21/52

識別記号

F I
C 08 L 101/00
C 08 K 3/00
H 01 L 21/52
C 08 K 5/54

テマコード(参考)
4 J 0 0 2
5 F 0 4 7
E
F

審査請求 未請求 請求項の数 4 OL (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-85193

(22)出願日 平成11年3月29日 (1999.3.29)

(71)出願人 000002141

住友ペークライト株式会社
東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72)発明者 大久保 光

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ペークライト株式会社内

(72)発明者 游 一登

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ペークライト株式会社内

(72)発明者 村山 竜一

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ペークライト株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液状樹脂組成物及びそれを用いた半導体装置

(57)【要約】

【課題】 被着体がリードフレームなどの金属である場合でも有機基板である場合でも良好な耐湿密着性を示し、耐半田リフロー性に優れる高信頼性の液状樹脂組成物を提供し、更に高信頼性の半導体装置を提供することである。

【解決手段】 フィラー (A)、常温で液状の熱硬化性樹脂 (B)、並びに1分子内に活性水素を有するアミノ基を少なくとも1つ、下記式(1)で示される官能基を少なくとも1つ、及び炭素-炭素2重結合を有する化合物 (C) からなる液状樹脂組成物であり、化合物 (C) が全樹脂中に0.05wt%~5wt%含まれる液状樹脂組成物である。また、この液状樹脂組成物を用いた半導体装置である。

【化1】



R₁ : アルキル基

R₂ : メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル

m、nは、m+n=3であり、mは0、1、2、

nは1、2、3である

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フィラー(A)、常温で液状の熱硬化性樹脂(B)、並びに1分子内に活性水素を有するアミノ基を少なくとも1つ、下記式(1)で示される官能基を少なくとも1つ、及び炭素-炭素2重結合を有する化合物(C)からなる液状樹脂組成物であり、化合物(C)が全樹脂中に0.05wt%~5wt%含まれることを特徴とする液状樹脂組成物。

【化1】



R₁ : アルキル基

R₂ : メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル

m、nは、m+n=3であり、mは0、1、2、

nは1、2、3である

【請求項2】 該化合物(C)が、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシランとアルケニルコハク酸無水物を反応させた化合物である請求項1記載の液状樹脂組成物。

【請求項3】 該化合物(C)が、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシランとドデセニルコハク酸無水物を反応させた化合物である請求項1記載の液状樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1記載の液状樹脂組成物をダイアタッチ材として使用して作製したことを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はIC、LSI等の半導体素子を金属フレーム、有機基板等に接着する液状樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年のエレクトロニクス産業の著しい発展に伴い、トランジスタ、IC、LSI、超LSIと半導体素子における回路の集積度は急激に増大している。このため、半導体素子の大きさも、従来長辺が数mm程度だったものが10数mmと飛躍的に増大し、半導体素子の高速化のため外部と電気的に接合するピンの数も200ピンを越えるようになってきている。また半導体製品の実装においても、より高密度化、より薄型化、より高速化が一段と加速され、その結果として半導体製品自

体もQFPなどに代表される従来型のパッケージだけでなく、BGAなどの面実装タイプのパッケージが出現し、パッケージのより薄型化が進んでいる。

【0003】 このような動向の中、半導体素子をリードフレームあるいは有機基板に接着するダイアタッチ材についても、従来にも増して高接着性が求められ、しかも被着体表面も各種金属表面、各種金属メッキ、有機基板表面、ソルダーマスク表面と多岐に渡り、これらが単独あるいは数種混在する場合も少なくない。

【0004】 従ってダイアタッチ材に、各種表面に対する優れた密着性が求められ、特にパッケージが吸湿した状態での半田処理時に生ずる熱ストレスに耐えるための非常に良好な耐湿密着性が要求されている。しかし、従来のダイアタッチ材ではある特定の被着体に対しては良好な密着性を示すものは存在したが、多岐に渡る表面に対してすべて良好な結果を示すものは存在せず、半田処理時の熱ストレスに耐えられない、あるいは耐えられたとしてもある特定のパッケージのみで各種被着体表面ひいては各種パッケージに対応可能なものは存在しなかった。

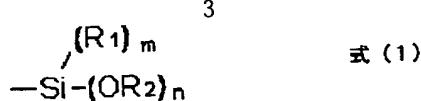
【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は被着体がリードフレームなどの金属である場合でも有機基板である場合でも良好な耐湿密着性を示し、耐半田リフロー性に優れる高信頼性の液状樹脂組成物を提供し、ひいては本発明の液状樹脂組成物を使用することで高信頼性の半導体装置を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 フィラー(A)、常温で液状の熱硬化性樹脂(B)、並びに1分子内に活性水素を有するアミノ基を少なくとも1つ、下記式(1)で示される官能基を少なくとも1つ、及び炭素-炭素2重結合を有する化合物(C)からなる液状樹脂組成物であり、化合物(C)が全樹脂中に0.05wt%~5wt%含まれる液状樹脂組成物である。

【化1】



R_1 : アルキル基

R_2 : メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル

m, n は、 $m+n=3$ であり、 m は 0, 1, 2,

n は 1, 2, 3 である

【0007】更に好ましい形態としては、該化合物 (C) が、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシランとアルケニルコハク酸無水物を反応させた化合物、または、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシランとドセニルコハク酸無水物を反応させた化合物である液状樹脂組成物である。また、上記の液状樹脂組成物をダイアタッチ材として使用して作製した半導体装置である。

【0008】本発明に用いるフィラー (A) は用いる分野が半導体用途のためハロゲンイオン、アルカリ金属イオン等のイオン性不純物量が 10 ppm 以下であること が望ましい。また要求特性により銀、金、銅、ニッケルなどの金属フィラー、シリカ、窒化アルミ、窒化ボロンなどの無機フィラーをあるいは焼成フェノール粒子、ボリイミド粒子等の有機フィラーを単独あるいは併用して使用可能である。形状としてはフレーク状、纖維状、樹脂状、不定形あるいは球状のものを単独あるいは混合して用いることができる。さらに粒径に関しては通常平均粒径が 2~10 μm 、最大粒径は 50 μm 程度のものが好ましく、比較的細かいフィラーと粗いフィラーを混合して用いてもよい。

【0009】また本発明に用いる樹脂成分は、常温で液状の熱硬化性樹脂 (B) に限定しているが、常温で液状樹脂でないとフィラーとの混練において溶剤を必要とする。溶剤は特にチップサイズが大きい場合に気泡発生の原因となり、硬化物の接着強度、熱伝導率等を低下させてしまうので好ましくない。また使用する樹脂が熱硬化性で無い場合には十分な接着強度を得るために予め分子量の大きい樹脂を使用するか、熱以外のエネルギーにより開始する反応を利用しなければならないが、分子量の大きい樹脂を使用する場合も溶剤を必要とするため好ましくない。

【0010】また熱以外のエネルギーによる反応は紫外線、X線、マイクロ波などの電磁波の利用が知られて いるが、本液状樹脂組成物の用途が基板と半導体素子の接

着を目的としているため金属、シリコンに対して不透明な電磁波の利用は現実的ではない。

【0011】常温で液状の熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂と硬化剤の配合物で常温で液状のもの、アクリレート樹脂あるいは/およびメタクリレート樹脂と硬化開始剤の配合物で常温で液状のもの、シアネットエステル樹脂とエポキシ樹脂および硬化促進剤の配合物で常温で液状のもの等がある。

【0012】本発明では、1 分子内に活性水素を有するアミノ基を少なくとも 1 つ、式 (1) で示される官能基を少なくとも 1 つ、及び炭素-炭素 2 重結合を有する化合物 (C) を全樹脂中に 0.05 wt % ~ 5 wt % 使用する。

【0013】通常密着性向上のため、シランカップリング材等の密着助剤を使用することは一般的であるが、例えばシランカップリング材を何ら処理しない状態で液状樹脂組成物に添加した場合、加熱硬化時に蒸発してしまい期待する効果を発揮しない場合が多いとともに、硬化時に発生したガス成分がダイ表面、リードフレームあるいは基板表面を汚染する危険が高い。汚染は封止樹脂の密着性の低下をまねき信頼性の低下につながる。また通常用いられるフィラー等をあらかじめ処理する方法では、硬化物自体の凝集力が上がるため密着強度の向上にはつながるが、被着体との界面での密着性向上にはあまり貢献せず特に吸湿処理による密着強度の劣化が大きい。

【0014】本発明では 1 分子内に活性水素を有するアミノ基を少なくとも 1 つおよび式 (1) で示される官能基を少なくとも 1 つならびに炭素-炭素 2 重結合を有する化合物 (C) を使用するが、これは第 1 に活性水素を有するアミノ基の極性が高密着に寄与する点、第 2 に式 (1) で示される官能基が基板あるいはチップとの密着に寄与する点、第 3 に炭素-炭素 2 重結合の導入により特にソルダーレジスト硬化物表面への密着性の大幅なる向上に寄与する点に基づく。

【0015】好ましくは、本発明の化合物 (C) は、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシランとアルケニルコハク酸無水物を反応させた化合物、または、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシランとドセニルコハク酸無水物を反応させた化合物である。これらの化合物を用いることによりより密着性がより向上する。

【0016】本発明では、化合物 (C) の配合割合は、液状樹脂組成物に対して 0.05 wt % ~ 5 wt % である。これは配合量が 0.05 wt % より少ない場合には期待する吸湿密着性向上の効果が現れず、5 wt % より多い場合には液状樹脂組成物の粘度が高くなりすぎ塗布作業性の悪化、あるいは式 (1) で示される官能基の量が多くなりすぎるため発生するアルコールに基づくボイドが観察され好ましくない為である。

【0017】本発明の製造方法は例えば各成分を予備混和した後、3本ロールを用いて混練し、混練後真空下脱泡し樹脂ペーストを得るなどがある。

【0018】

【実施例】以下実施例を用いて本発明を具体的に説明する。配合割合は重量部で示す。

〈実施例1～3〉粒径1～30μmで平均粒径3μmのフレーク状銀粉（以下銀粉）、ビスフェノールAとエピクロヒドリンとの反応により得られるジグリシジルビスフェノールA（エポキシ当量180、常温で液体、以下ビスAエポキシ）、クレジルグリシジルエーテル（エポキシ当量185）、フェノールノボラック（水酸基当量104、軟化点80～90℃）、ジシアソジアミド、ジアザビシクロウエンデセンおよび3つ口のセパラブルプラスコに秤量した4.9gのN-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシランを200rpmで攪拌しながら5.1gのドセニルコハク酸無水物を滴下ロートを用い10分間で添加し、12時間反応して得られた化合物（以下化合物D）を第一表に示す割合で配合し、3本ロールで混練して液状樹脂組成物を得た。なお反応中の内温は添加開始後11分で最高を示し、38℃まで上昇した。この液状樹脂組成物を真空チャンバーにて2mmHgで30分間脱泡した後、以下の方法により各種性能を評価した。

【0019】・粘度：E型粘度計（3°コーン）を用い25℃、2.5rpmでの値を測定し粘度とした。

・室温での保存性：25℃にて48時間放置した後、上記方法にて粘度を測定し、得られた値の初期値に対する変化率が20%以下の場合を合格とした。

・接着強度（1）：6×6mmのシリコンチップを液状樹脂組成物を用いて銅フレームにマウントし150℃オ*

第1表

| 液状樹脂組成物配合 | 実施例 | | | | 比較例 | | | | |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 銀粉 | 70.0 | 70.0 | 70.0 | | 70.0 | 70.0 | 70.0 | 70.0 | 70.0 |
| シリカ | | | | 30.0 | | | | | |
| ビスAエポキシ | 15.6 | 15.3 | 13.3 | 35.7 | 15.6 | 15.5 | 15.5 | 15.3 | 15.3 |
| ジグリシジルエーテル | 10.4 | 10.2 | 8.9 | 23.8 | 10.4 | 10.3 | 10.3 | 10.2 | 10.2 |
| フェノールノボラック | 2.6 | 2.6 | 2.2 | 6.0 | 2.6 | 2.6 | 2.6 | 2.6 | 2.6 |
| ジアザビド | 1.3 | 1.3 | 1.1 | 3.0 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 |
| ジアザビシクロウエンデセン | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.3 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 化合物D | 0.03 | 0.51 | 4.43 | 1.19 | | | | | 0.51 |
| 化合物E | | | | | 0.26 | | 0.26 | | |
| N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシラン | | | | | | 0.26 | 0.26 | | |
| ドセニルコハク酸無水物 | | | | | | | 0.26 | 0.26 | |
| 粘度 (PS) 初期 | 188 | 202 | 278 | 184 | 168 | 136 | 158 | 146 | 192 |
| 粘度 (PS) 48時間後 | 186 | 206 | 290 | 178 | 170 | 198 | 352 | 362 | 186 |
| 粘度変化率(%) | -1.1 | 2.0 | 4.3 | -3.3 | 1.2 | 45.6 | 122.8 | 147.9 | -3.1 |
| 接着強度（1）：硬化後 (kg/chip) | 17.2 | 18.4 | 21.5 | 18.4 | 13.4 | 14.2 | 8.8 | 12.8 | 15.8 |
| 接着強度（1）：吸湿後 (kg/chip) | 14.9 | 16.2 | 19.1 | 15.8 | 1.2 | 5.2 | 0.6 | 4.4 | 13.3 |
| 接着強度（1）保持率(%) | 86.6 | 88.0 | 88.8 | 85.9 | 9.0 | 36.6 | 6.8 | 34.4 | 84.2 |
| 接着強度（2）：硬化後 (kg/chip) | 19.2 | 20.2 | 22.2 | 18.8 | 12.4 | 16.4 | 8.4 | 11.2 | 16.2 |
| 接着強度（2）：吸湿後 (kg/chip) | 17.2 | 18.6 | 20.6 | 17.4 | 0.6 | 3.5 | 0.4 | 3.2 | 12.1 |
| 接着強度（2）保持率(%) | 89.6 | 92.1 | 92.8 | 92.6 | 4.8 | 21.3 | 4.8 | 26.6 | 74.7 |
| 総合評価 | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | × | × | △～× |

*一ブン中60分間硬化した。硬化後自動マウント強度測定装置（DAGE PC-2400）を用い250℃での熱時ダイシェア強度を測定した。また硬化後のサンプルを85℃85%72時間吸水処理し250℃での熱時ダイシェア強度を測定し、吸湿後の保持率80%以上の場合を合格とした。

・接着強度（2）：6×6mmのシリコンチップを液状樹脂組成物を用いて有機基板（ソルダーマスク：太陽インキPSR-4000AUS5/CA-40AUS2）にマウントし150℃オーブン中60分間硬化した。硬化後接着強度（1）と同様に接着強度を測定した。

【0020】〈実施例4〉用いるフライーとして破碎シリカ（平均粒径3μm、最大粒径16μm以下シリカ）を使用した他は実施例1～3と同様にして液状樹脂組成物を作製し評価した。

【0021】〈比較例1～5〉第一表に示す配合割合で実施例と全く同様にして導電性樹脂ペーストを作製した。なお比較例3、4ではN-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、ドセニルコハク酸無水物をそれぞれ単独で、比較例5ではN-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシランとメチルテトラヒドロ無水フタル酸の反応物（化合物E：3つ口のセパラブルプラスコに秤量した60.3gのN-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシランを200rpmで攪拌しながら39.7gのメチルテトラヒドロ無水フタル酸を滴下ロートを用い10分間で添加し、12時間反応して得た化合物で、反応中の内温は添加開始後15分で最高を示し、42℃まで上昇）を用いた。

【0022】評価結果を表1に示す。

【表1】

等の金属フレームはもとより、ソルダーマスクを被覆した有機基板との特に吸湿密着性に優れるため BGA などのパッケージに使用しても半田処理時にクラックが発生*

* しない従来になかった高信頼性の半導体素子接着用の液状樹脂組成物である。

フロントページの続き

(72)発明者 小野口 聰
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ペークライト株式会社内

F ターム(参考) 4J002 BG031 CC032 CD001 CE001
CM042 DA066 DF016 DK006
EX017 EX077 FD012 FD016
5F047 AA02 AA07 AA11 AA17 BA23
BA24 BA34 BA51 BA52 BB11
BB16